

文章编号: 1004-0609(2005)08-1226-05

冷却速度对 Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si 合金主要相组成的影响^①

谭敦强^{1,2}, 唐建成¹, 黎文献², 肖于德², 王日初², 陈伟³

(1. 南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330047; 2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;
3. 中国兵器科学院 宁波分院, 宁波 315103)

摘 要: 为了解冷却速度对 Al-Fe-V-Si 合金耐热相的形成规律, 采用光学显微镜、X 射线衍射仪、透射电镜检测了几种冷却速度条件下的 Al-8.5Fe、Al-8.5Fe-1.7Si、Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si (质量分数, %) 合金的微观组织结构。结果表明: V、Si 元素能影响平衡相 Al₁₃Fe₄ 的形貌, 冷却速度对 Al₁₃Fe₄ 的存在起着决定性作用, 要消除 Al₁₃Fe₄ 相就必须采用大的冷却速度 ($> 10^3$ K/s)。在 Al-8.5Fe-1.7Si-1.3V 合金中全部得到 α -Al 和 Al₁₂(Fe, V)₃Si 相, 冷却速度应大于 10^4 K/s。

关键词: 耐热铝合金; 微观组织; 冷却速度

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Effect of cooling rate on primary phase constitutes of Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si alloy

TAN Dun-qiang^{1,2}, TANG Jian-cheng¹, LI Wen-xian², XIAO Yu-de²,
WANG Ri-chu², CHEN Wei³

(1. School of Materials Science and Engineering,
Nanchang University, Nanchang 330047, China;

2. School of Materials Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China;

3. Ningbo Branch, China Ordnance Science, Ningbo 315103, China)

Abstract: In order to research the behavior of phases formation in Al-Fe-V-Si system alloy, the microstructures of Al-8.5Fe, Al-8.5Fe-1.7Si, Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si (mass fraction, %) were examined by optical microscopy, X-ray diffractometry and transmitting electron microscopy. The results show that, adding V, Si can affect the appearance of equilibrium Al₁₃Fe₄ phase. When cooling rate is higher than 10^3 K/s, there is no Al₁₃Fe₄ phase in Al-Fe-V-Si system alloy. If there are only α -Al and Al₁₂(Fe, V)₃Si, the cooling rate must be higher than 10^4 K/s.

Key words: heat-resistant aluminum alloy; microstructure; cooling rate

20 世纪 70 年代中期, 美国海空军率先倡导开展耐热铝合金研究, 希望将铝合金的稳定服役温度提高到 350 ℃ 以上, 以期能够取代在 250~350 ℃ 甚至更高温度范围常规使用的钛合金或钢材, 从而使飞行器减轻质量, 降低成本, 提高性能。最为引

人注目的是 Allied-Signal 公司采用平面流铸造法研究开发的 Al-Fe-V-Si 系: Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si (FVS0812)、Al-5.5Fe-0.6V-1.1Si (FVS0611) 和 Al-11.5Fe-1.4V-2.3Si (FVS1212)^[1~4]。平面流铸造工艺冷却速度达到 10^5 K/s 以上, 但工艺复杂, 当生产

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G1999064900)

收稿日期: 2005-03-28; 修订日期: 2005-06-09

作者简介: 谭敦强 (1975-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 谭敦强, 电话: 0791-8304467; 传真: 0791-8304467; E-mail: tdunqiang@sohu.com

不同成分合金时, 工艺参数的调整非常困难, 而且该方法制得的合金含氧量高。喷射沉积制坯工艺简化, 省却了粉末处理、真空除气、预成型等过程, 减少制品在高温滞留时间, 而且减小氧化、吸气、污染, 粉末结合良好, 塑性提高, 有利于成型。随着喷射沉积工艺成熟与完善, 冷却速度提高, 越来越多的人开始采用新型的喷射沉积工艺制备快速凝固耐热铝合金材料^[5~7]。喷射沉积的冷却速度范围比较宽, 一般在 $10^2 \sim 10^4$ K/s。由于冷却速度的不同, 喷射沉积制备耐热铝合金的性能比平流铸造法的差别较大, 只有深入了解冷却速度对耐热铝合金 Al-Fe-V-Si 相组成的影响机理, 才能找到有效提高喷射沉积制备耐热铝合金性能的途径。

本文作者以 Al-8.5Fe 和 Al-8.5Fe-1.7Si 为对比, 重点研究了 Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si 在不同冷却速度条件下主要相组成, 分析了冷却速度对 Al-Fe 系合金中相组成的影响研究, 为提高 Al-Fe-V-Si 合金综合性能提供理论基础。

1 实验

采用高纯铝(99.99%)、高纯铁(99.99%)、纯 Si 和 Fe-50V 中间合金, 在 20 kW 碳矽棒炉中升温至 1 300 ℃, 保温 2 h, 制备 Al-8.5Fe、Al-8.5Fe-1.7Si、Al-8.5Fe-1.7Si-1.3V(质量分数, %)合金。将上述合金在碳矽棒炉中进行重熔, 在 1 000 ℃保温 30 min, 将熔体分别浇注入直径分别为 d 48 mm 铁模, d 24 mm 水冷铜模, d 8 mm 水冷铜模中, 以及在自制和山东大学的甩带装置上制备薄片状试样, 根据不同转速和液流量来控制条带的厚度, 辊径为 400 mm, 制得不同冷却条件的试样。本实验中各个冷却条件的冷却速度评估采用理论计算法和实验测试法相结合, 结果见表 1。

表 1 不同冷却条件下的平均冷却速度

Table 1 Average cooling rate of different cooling conditions

Cooling condition	Average cooling rate/(K · s ⁻¹)	Cooling condition	Average cooling rate/(K · s ⁻¹)
d 48 mm iron mould	1	Planar foundry (20 ms ⁻¹)	10^3
d 24 mm water cooling copper mould	10	Planar foundry (40 ms ⁻¹)	10^4
d 8 mm water cooling copper mould	10^2	Planar foundry (made in Shandong University)	10^5

各个试样取相同位置的部位, 经镶样、磨样、抛光和腐蚀后在 POLVAR-MET 宽视野大型金相显微镜下进行组织观察和照相。试样的浸蚀液为 Keller 溶剂。在 XD98X 射线仪上进行衍射实验, 实验中采用 Cu 靶, $\lambda = 0.154\,056$ nm, 管电压为 36 kV, 管电流为 36 mA, 扫描速度为 $4(^{\circ})/\text{min}$, 衍射角从 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。透射薄膜采用 25% 硝酸+ 75% 甲醇混合液电解双喷穿孔制取, 薄膜在 JEM-2000EX 透射电镜下观察。

2 结果与讨论

一般而言, 在极低的凝固速率下合金凝固以平面凝固方式进行, 随凝固速率增大, 平面凝固界面失稳, 凝固则以胞状晶生长方式进行, 当生长速率达到一定值时, 凝固方式将发生由胞晶生长向枝晶生长的转变而进一步提高凝固生长速率。枝晶尖端半径减小, 曲率效应限制枝晶生长, 凝固生长方式又会转变为细小的胞晶生长方式, 因溶质再分配而产生初生相, 因而多呈层片状或针状。随着冷却速度的提高, 过冷度增大, 凝固生长速率增大, 枝晶细化, 在枝晶生长(共晶生长)与平面生长的竞争过程中, 快速凝固显微组织会由细小的枝晶结构, 向胞状结构, 光学无特征晶粒结构发展。初生相体积分数减小, 且形貌向粒状转变, 质点尺寸减小, 达到微米级甚至纳米级。粒状质点析出可能是在凝固后冷却过程中从固溶体中析出而产生的多呈球形粒子, 但冷却速度足够大时, 可能形成完全过饱和固溶体。图 1 所示为 Al-8.5Fe、Al-8.5Fe-1.7Si、Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si 合金在不同冷却速度条件下的组织形貌。可以看出, 随着冷却速度的增加, 先是出现粗大的针状相, 然后针状相慢慢变小甚至消失, 变成胞状组织。相对而言, Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si 合金化程度最高, 出现针状相的数量最少。

图 2 所示为 Al-8.5Fe、Al-8.5Fe-1.7Si、Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si 合金在冷却速度为 1 K/s 时的 X 射线衍射谱。可以看出, 在 Al-8.5Fe 合金中存在着 α Al 和平衡相 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 在 Al-8.5Fe-1.7Si 和 Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si 合金中均存在四种相。在 Al-8.5Fe-1.7Si 合金中, 该合金系中除了存在着 α Al、 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 两种常见的平衡相外, 还存在着 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 、 Al_3FeSi 等平衡相。Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si 合金中, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 针状相较少, 存在很多的方块、颗粒相。图 3 所示为 Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si 在不同冷却速度条件下主要相组成。可见, 在冷却速度大于 10^2 K/s

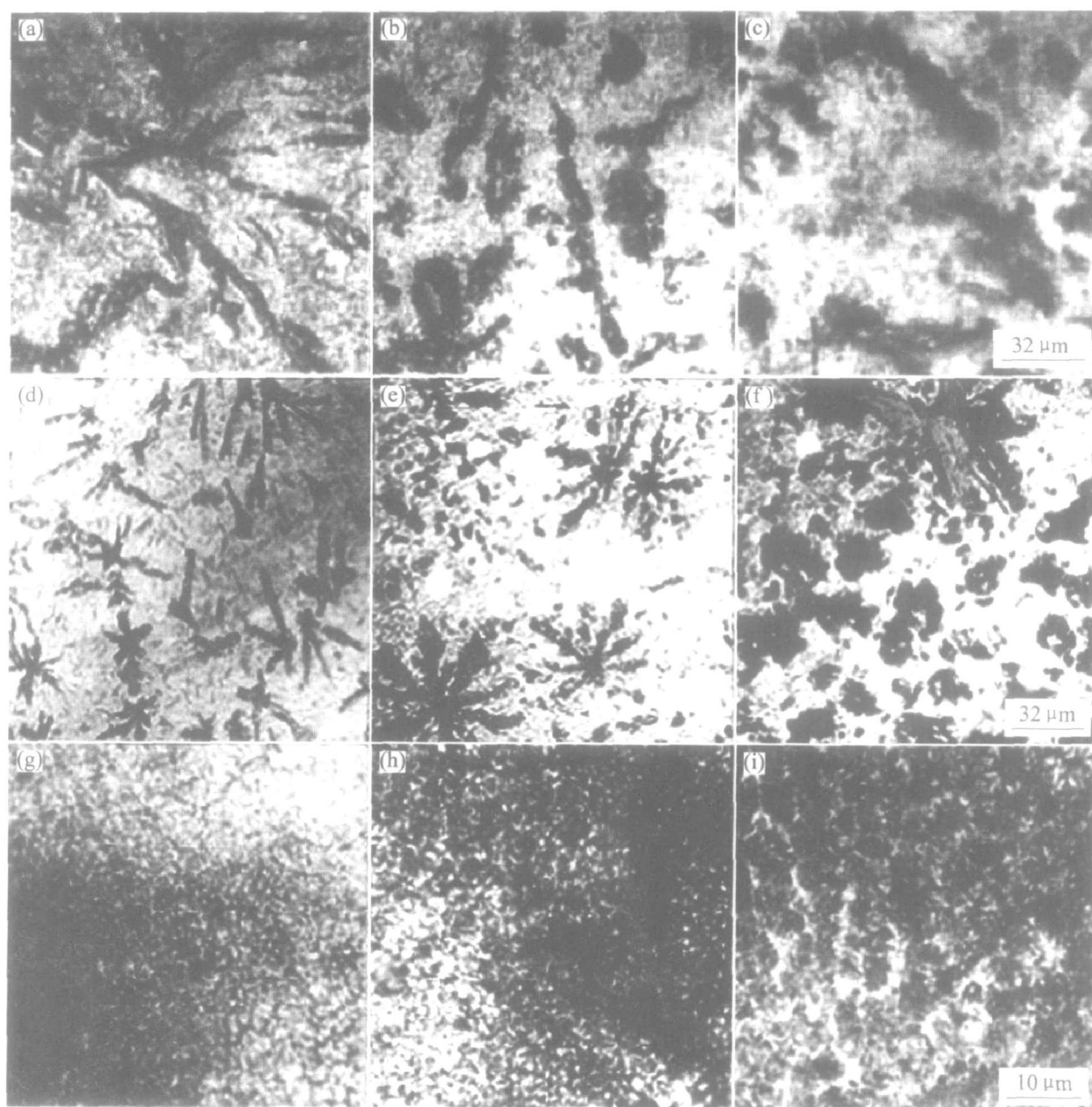


图 1 三种合金在不同冷却速度条件下的微观组织

Fig. 1 Microstructures of three alloys at different cooling rates

- (a) —Al-8.5Fe, 1 K/s; (b) —Al-8.5Fe-1.7Si, 1 K/s; (c) —Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si, 1 K/s;
 (d) —Al-8.5Fe, 10^2 K/s; (e) —Al-8.5Fe-1.7Si, 10^2 K/s; (f) —Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si, 10^2 K/s;
 (g) —Al-8.5Fe, 10^4 K/s; (h) —Al-8.5Fe-1.7Si, 10^4 K/s; (i) —Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si, 10^4 K/s

时,合金中才会出现大量的 $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 粒子;在冷却速度大于 10^3 K/s 时,合金才不会存在类似 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 的相;当冷却速度大于 10^4 K/s 时合金中主要存在 $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 第二相粒子。

图 4 所示分别为冷却速度为 10^4 K/s 和 10^5 K/s 时 Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si 中 $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的形貌。可见,冷却速度的增大可以减小合金中第二相粒子的尺寸。

根据 X 射线衍射测试的实验数据和金相、透射电镜观察检测结果,在不同冷却速度条件下 Al-8.5

Fe、Al-8.5Fe-1.7Si、Al-8.5Fe-1.7Si-1.3V 合金中主要的相列于表 2(由于 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 和 Al_3FeSi 的晶格类型相同,晶格常数相差不大,在 Al-8.5Fe-1.7Si、Al-8.5Fe-1.7Si-1.3V 合金中 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 中也会固溶 V、Si,因而它们成分相差不大,故将它们归纳为 $\text{Al}_3(\text{Fe}, \text{V}, \text{Si})$)。

在 Al-8.5Fe 合金中,当冷却速度很小时,试样中都存在明显的粗针状、雪花状 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相。当冷却速度增大时, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 平衡相先是被 Al_6Fe 相取代,在更高的冷却速度下则被 Al_mFe 相取代^[8, 9]。

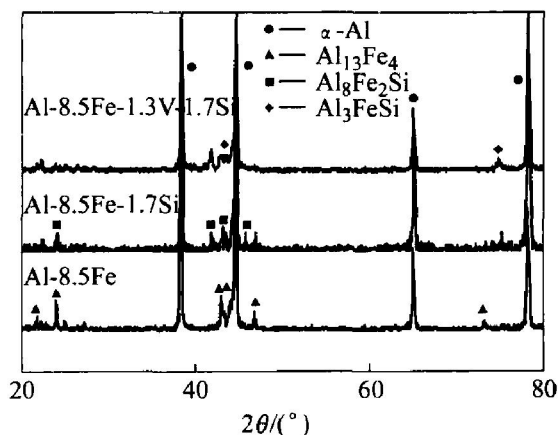


图 2 在冷却速度为 1 K/s 时三种合金的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of three alloys at cooling rate of 1 K/s

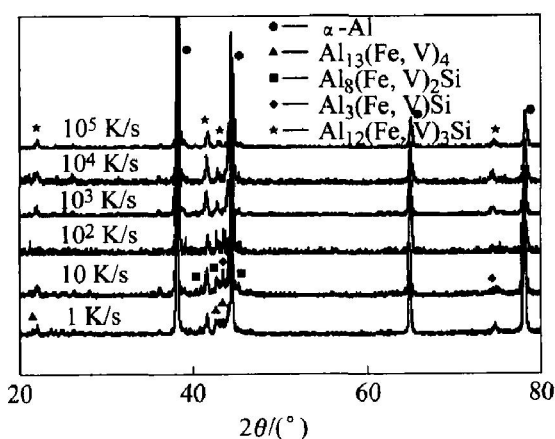


图 3 不同冷却速度时 Al-Fe-V-Si 的主要相组成

Fig. 3 Primary phases constitute of Al-Fe-V-Si alloy at different cooling rates

Griger 和 Stefaniay^[10]总结了前人和他们自己的实验工作, 得出熔体成分和冷却速度对亚稳相形成影响的关系图, 在平衡和非平衡共晶点(其铁含量分别为 $x(\text{Fe}) < 1.8\%$ 和 $x(\text{Fe}) < 3.5\%$), 亚稳相 Al_6Fe 和 Al_mFe 的形成完全依赖于冷却速度而不是 Fe 含量。高于共晶点 Fe 含量的合金, 含 Fe 量越高, 形成 Al_6Fe 和 Al_mFe 亚稳相所对应的冷却速度就越大。V、Si 元素对于平衡相 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 的影响不大, 冷却速度对它起着决定性作用, 要消除 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相的不利影响就必须采用大的冷却速度($> 10^3 \text{ K/s}$)。

在 Al-8.5Fe-1.7Si 合金中, 当冷却速度小于 10^3 K/s 时, 该合金系中除了存在着 αAl 、 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 两种常见的平衡相外, 还存在着 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 、 Al_3FeSi 等平衡相^[11]。随着冷却速度的增大, 达到 10^4 K/s 以上时, 该 Al-Fe-Si 系中的平衡相 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 、 Al_3FeSi 消失, 而形成以 $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ 为主的第二相。

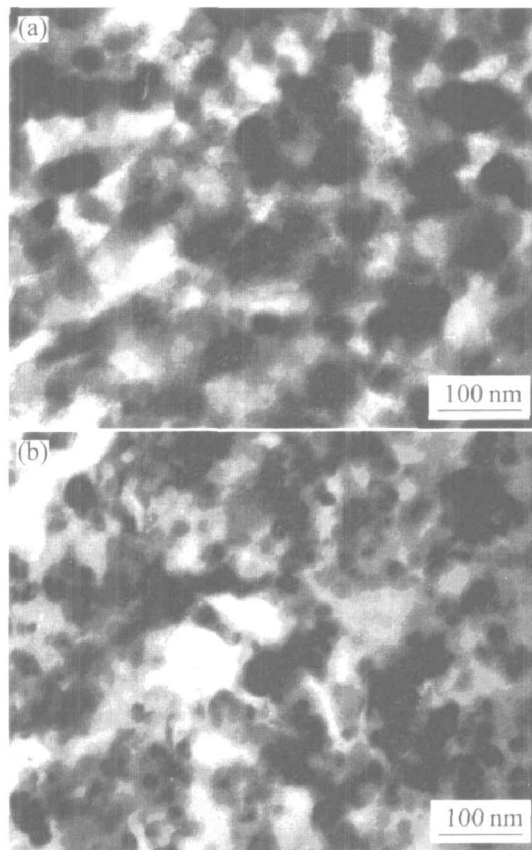


图 4 不同冷却速度下 Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si 合金中 $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 的形貌

Fig. 4 Morphologies of $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ in Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si alloy at different cooling rates
(a) -10^4 K/s ; (b) -10^5 K/s

由文献[11, 12]可知, 该 $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ 相为 Al-Fe-Si 中的一种常见亚稳相。当冷却速度大于一定值时, 则会形核成立方 $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ 亚稳相, 而不是 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, 因为 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 在液相中的生长速率极慢, 其形核长大受到了抑制。所以当冷却速度小于 10^3 K/s 时, X 射线衍射谱中就会显示出平衡相 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 、 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 和 $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ 共存的现象。Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si 合金中, 当冷却速度 $< 10^2 \text{ K/s}$ 时, 出现针状相较少, 存在很多的方块、颗粒相。V、Si 元素能影响平衡相 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 的形貌, 冷却速度对 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 的存在起着决定性作用, 要消除 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相就必须采用大的冷却速度。当冷却速度 $> 10^3 \text{ K/s}$ 便会出现粗胞、微胞组织。在快速凝固 Al-Fe-V-Si 合金中 $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{V})_3\text{Si}$ 质点十分细小, 主要是由快速凝固过饱和微胞枝晶, 微共晶或二十面体准晶分解而来。因此, 快速凝固 Al-Fe-V-Si 合金通常需采用平面流铸造法或冷速较大的雾化法来实现其快速凝固, 减少或消除由粗胞结构或粗共晶组织构成的分区组

表 2 不同冷却速度条件下三种合金的主要相组成

Table 2 Primary phases constitute of three alloys at different cooling rates

Cooling rate/(K · s ⁻¹)	Al-8.5Fe	Al-8.5Fe-1.7Si	Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si
1	α Al、Al ₁₃ Fe ₄	α Al、Al ₃ (Fe, Si)、Al ₈ Fe ₂ Si	α Al、Al ₃ (Fe, V, Si)、Al ₈ (Fe, V) ₂ Si
10	α Al、Al ₁₃ Fe ₄	α Al、Al ₃ (Fe, Si)、Al ₈ Fe ₂ Si	α Al、Al ₃ (Fe, V, Si)、Al ₈ (Fe, V) ₂ Si
10 ²	α Al、Al ₁₃ Fe ₄	α Al、Al ₃ (Fe, Si)、 Al ₈ Fe ₂ Si、Al ₂ Fe ₃ Si	α Al、Al ₃ (Fe, V, Si)、 Al ₈ (Fe, V) ₂ Si、Al ₁₂ (Fe, V) ₃ Si
10 ³	α Al、Al ₆ Fe、Al _m Fe	α Al、Al ₈ Fe ₂ Si、Al ₁₂ Fe ₃ Si	α Al、Al ₈ (Fe, V) ₂ Si、Al ₁₂ (Fe, V) ₃ Si
10 ⁴	α Al、Al ₆ Fe、Al _m Fe	α Al、Al ₁₂ Fe ₃ Si、Al ₈ Fe ₂ Si	α Al、Al ₈ (Fe, V) ₂ Si、Al ₁₂ (Fe, V) ₃ Si
10 ⁵	α Al、Al _m Fe	α Al、Al ₁₂ Fe ₃ Si	α Al、Al ₁₂ (Fe, V) ₃ Si

织,即在光学显微镜下,近乎完全均匀的呈光学无特征形态的“A区”组织;在电镜下,多为微胞状/微枝晶组织,铝基体为FeVSi固溶体,胞间区域则为任意取向的10~30 nm的硅化物颗粒。只有这样,经合适加工形成含单一立方Al₁₂(Fe, V)₃Si细小、均匀弥散第二相颗粒的理想组织的材料^[13-15]。

3 结论

1) 在Al-8.5Fe-1.7Si-1.3V合金中,V、Si元素能影响平衡相Al₁₃Fe₄的形貌。冷却速度对Al₁₃Fe₄的存在起着决定性作用,要消除Al₁₃Fe₄相就必须采用大的冷却速度(>10³ K/s)。

2) 在Al-8.5Fe-1.7Si-1.3V合金中全部得到 α Al和Al₁₂(Fe, V)₃Si,冷却速度应大于10⁴ K/s。冷却速度越大,第二相Al₁₂(Fe, V)₃Si粒子尺寸越小。

REFERENCES

- [1] Lee J C, Lee S, Lee D Y. The embitterment of a rapidly solidified Al-Fe-V-Si alloy after high-temperature exposure[J]. Metall Trans A, 1991, 22: 853 - 858.
- [2] Santosh K, Rapid D. Solidification and powder metallurgy at allied-signal Inc[J]. Inter Journal of Powder Metall, 1992, 24(2): 175 - 183.
- [3] Singer A R E. Recent developments in the spray forming of metals[J]. Powder Metall, 1985, 21(3): 219 - 225.
- [4] Singer A R E. The challenge of spray forming[J]. Powder Metall, 1982, 25(4): 196 - 203.
- [5] Srivastava A K, Ojha S N, Ranganathan S. Microstructure feature and heat flow analysis of atomized and spray-formed Al-Fe-V-Si alloy[J]. Metall Mater Trans A, 1998, A29(8): 2205 - 2211.
- [6] Tan D Q, Li W X, Xiao Y D. Precipitated phases and thermodynamic analysis during solidification of Al-Fe-X system at slow cooling rate[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(5): 1133 - 1136.
- [7] Das S K, Dasvis L A. High performance aerospace alloys via rapid solidification processing[J]. Mater Sci Eng A, 1988, A98: 1 - 12.
- [8] Cochrane P F, Evans P V, Coreer A L. A competitive growth analysis of phase formation in Al-8% Fe[J]. Mater Sci Eng A, 1999, A133: 803 - 806.
- [9] Cotton J D, Kaufman M J. Microstructure evolution in rapidly solidified Al-Fe alloys: an alternative explanation[J]. Matl Trans A, 1991, 22: 927 - 934.
- [10] Griger A, Stefaniay V. Equilibrium and non-equilibrium intermetallic phases in Al-Fe and Al-Fe-Si alloys[J]. J Mater Sci, 1996, 31: 6645 - 6652.
- [11] Liu Z K, Austin C Y. Thermodynamic assessment of the Al-Fe-Si System[J]. Metall Mater Trans A, 1999, A30: 1081 - 1095.
- [12] Park W J, Ahn S, Nack J K. Effect of cooling rate on the solidification behavior of Al-Fe-Si alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1994, A189: 291 - 300.
- [13] Tongsri R, Minay E J, Thackray R P. Microstructures and their stability in rapidly solidified Al-Fe-(V, Si) alloy powder[J]. J Mater Sci, 2001, 36: 1845 - 1856.
- [14] Srivastava A K, Ranganathan S. Microstructural characterization of rapidly solidified Al-Fe-Si, Al-V-Si and Al-Fe-V-Si alloys[J]. J Mater Res, 2001, 7: 2103 - 2116.
- [15] Hyang J K, Park W J, Nack J K. Identification of metalstable phases in strip-cast and spray-cast Al-Fe-V-Si alloys[J]. Materials Transactions JIM, 1998, 39: 982 - 988.

(编辑 陈爱华)